

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-244628

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.CI.

B32B 15/08

(21)Application number : 09-049176

(22)Date of filing : 04.03.1997

(71)Applicant : TOYOB0 CO LTD

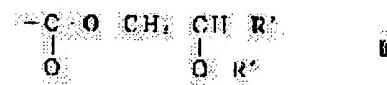
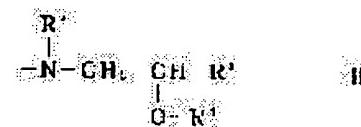
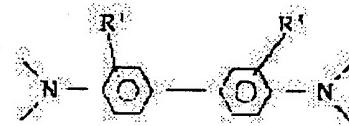
(72)Inventor : KURITA TOMOHARU
INUKAI TADASHI
YAMAGUCHI HIROKI
UNO KEIICHI

(54) LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the heat resistance and the wear resistance to high temperature of an insulated electric wire by forming a resin layer which comprises a mixture of polyamide-imide resin containing a specific amine residue component as a respecting unit, in a molecular chain and epoxy resin or which is made up of a resin composition bonded with a specific residue, on the surface of metal moldings.

SOLUTION: A resin layer of a mixture of polyamide-imide resin containing an amine residue component, as a respecting unit, shown by formula I for the formation of an imide bond and an amine bond, in a molecular chain and epoxy resin, is formed at least, on one of the faces of metal moldings. Alternatively, a resin layer comprising a resin composition of the residue, shown by formula II and/or formula III, bonded with the polyamide-imide resin is formed at least, on one of the faces of the metal moldings. In the formulae, R₁, R₂ are a 1-4C alkyl group and may be the same or different from each other, and R₃ is hydrogen atom or an epoxy resin residue and R₄ is hydrogen atom or 2-hydroxyethylene group with R₃ bonded at a position 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-244628

(43) 公開日 平成10年(1998)9月14日

(51) Int. C1.6
B 32 B 15/08

識別記号

F I
B 32 B 15/08

R
S

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L

(全6頁)

(21) 出願番号 特願平9-49176
(22) 出願日 平成9年(1997)3月4日

(71) 出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(72) 発明者 栗田 智晴
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績
株式会社総合研究所内
(72) 発明者 大飼 忠司
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績
株式会社総合研究所内
(72) 発明者 山口 裕樹
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績
株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体

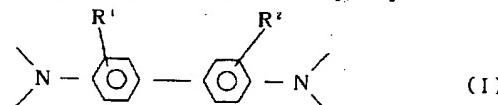
(57) 【要約】

【課題】 耐熱性および耐摩耗性に特に優れた積層体を提供する。

【解決手段】 金属成型体の少なくとも片面に、イミド結合およびアミド結合を形成した一般式(I)のアミン*

*残基成分を繰り返し単位として分子鎖中に含有するポリアミドイミド樹脂にエポキシ樹脂を混合あるいは導入させた樹脂組成物からなる樹脂層が形成されてなる積層体。

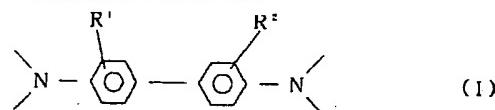
【化1】



R', R'' は炭素数1~4のアルキル基であり、互いに同一であっても異なっていてもよい。

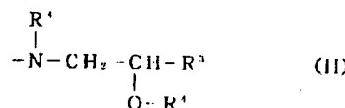
【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属成型体の少なくとも片面に、イミド結合およびアミド結合を形成した下記一般式(I)のアミン残基成分を繰り返し単位として分子鎖中に含有するポリアミドイミド樹脂にエポキシ樹脂を混合、あるいは*



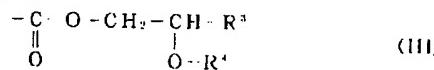
R', R''は炭素数1~4のアルキル基であり、互いに同一であっても異なつてもよい。

【化1】



R³:水素原子またはエポキシ樹脂基残基
R':水素原子または-CH₂-CH-R³
|
OH

【化2】



R³:水素原子またはエポキシ樹脂基残基
R':水素原子または-CH₂-CH-R³
|
OH

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐熱性、耐摩耗性に優れるポリアミドイミド樹脂を用いた積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミドイミド樹脂はその電気的性質、機械的性質、耐熱性が優れているため、ピストン、歯車など、各種機械部品のコーティング剤として幅広く利用されている（特開平4-226179、特開平4-332718、特開平5-156207等）。しかし、近年これら機械部品を用いた電気機器、電子機器、車両などの高性能化に伴って、コーティング皮膜に対するより一層の耐熱性、耐摩耗性の向上が要求されるようにな※40

*該ポリアミドイミド樹脂に一般式(II)および/または(III)に示されるような残基が結合された樹脂組成物からなる樹脂層が形成されてなる積層体。

【化1】

※ってきた。しかし、現在までに知られているポリアミドイミド樹脂は、耐熱性などある程度の性能は発揮するものの耐摩耗性を満足するものはない。また、ポリアミドイミド樹脂にシリコーン樹脂、フッ素樹脂、あるいは無機微粒子など、種々の滑剤を添加し耐摩耗性を向上させる工夫も行われているが、依然性能は不十分である（特開平7-216226等）。

【0003】

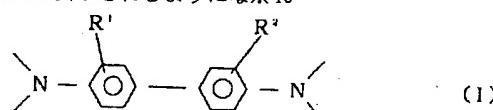
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記の課題を解決するような260℃以上においても耐熱性を有し、かつ高温での耐摩耗性にも優れた絶縁電線を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意研究した結果、積層体の樹脂層として、特定の構造のポリアミドイミド樹脂を用いることにより、耐熱性、耐摩耗性に優れた積層体を得ることを見出しそれぞれ本発明に到達した。即ち本発明は、金属成型体の少なくとも片面に、イミド結合およびアミド結合を形成した下記一般式(I)のアミン残基成分を繰り返し単位として分子鎖中に含有するポリアミドイミド樹脂にエポキシ樹脂を混合、あるいは該ポリアミドイミド樹脂に一般式(II)および/または(III)に示されるような残基が結合された樹脂組成物からなる樹脂層が形成されてなる積層体に関する。

【0005】

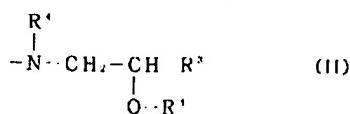
【化4】



R', R''は炭素数1~4のアルキル基であり、互いに同一であっても異なつてもよい。

【0006】

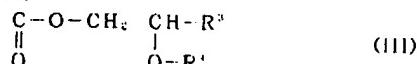
【化5】



R^2 : 水素原子またはエボキシ樹脂基残基
 R' : 水素原子または $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R}^2$
 |
 OH

【0007】

【化6】



R^2 : 水素原子またはエボキシ樹脂基残基
 R' : 水素原子または $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R}^2$
 |
 OH

【0008】本発明において金属成型体とは、金属により成型されたもの全般を示し、特に限定されるものではない。例えば、平板、歯車、ネジ、ワッシャー、ビスなどが例示される。金属の種類は特に限定はないが、例えば銅、アルミ、ニッケル、鉄などが挙げられる。さらに、これらを複合した金属や、亜鉛、クロムなど他の金属で処理した金属を用いることもできる。また形状や厚みについても特に限定はない。

【0009】本発明に用いられるポリアミドイミド樹脂は、従来公知の方法で製造することができる。例えば、ポリカルボン酸無水物とジイソシアネートを反応させるイソシアネート法、ポリカルボン酸無水物の塩化物とアミンを反応させる酸クロリド法、ポリカルボン酸無水物とジアミンを縮合剤の存在下、直接反応させる直接重縮合法などの方法等があるが、工業的にはイソシアネート法が適している。

【0010】ポリアミドイミドの重合溶媒としては、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、テトラメチルウレア、 γ -ブチラクトンなどを用いることができる。また、これらの一部をトルエン、キシレンなどの炭化水素系有機溶媒、ジグライム、テトラヒドロフランなどのエーテル系有機溶媒、シクロヘキサン、シクロペタノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系有機溶媒などで置換えてもよい。

【0011】反応温度は、通常50~200°Cが好ましい。また3級アミン類、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などの触媒下で行ってもよい。重合濃度は通常10~50重量%である。

【0012】前記一般式(I)のアミン残基成分を含めるために使用する原料としては、酸成分としてトリメリット酸無水物、ジフェニルエーテル-3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ジフェニルスルホン-3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ベンゾフェノン-4-

3, 3', 4'-トリカルボン酸無水物、ナフタレン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸無水物などのトリカルボン酸無水物、および/またはピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などのテトラカルボン酸無水物とイソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸の混合物がアミン成分としてトリジン、O-トリジンジイソシアネートなどがある。

【0013】本発明において、一般式(I)のアミン残基成分が含まれる量は、全アミン残基に対し5モル%以上、好ましくは40モル%以上である。5モル%未満では共重合する他の成分によっては、耐摩耗性が十分に発現されない場合がある。

【0014】また、ポリアミドイミドの分子量の最適値も、共重合組成によって異なるが、N-メチル-2-ピロリドン中、30°Cでの対数粘度の値にして0.1~2.5dL/gの範囲に相当するものであり、好ましくは0.4~1.5dL/gである。対数粘度が0.1dL/g以下では耐摩耗性が不十分であり、また2.5dL/g以上では溶液粘度が高くなり、加工が困難となる。

【0015】前記一般式(I)のアミン残基成分を含有するポリアミドイミド樹脂において、他の共重合可能な構造単位を形成することができる単量体を酸成分、アミン成分の形で下記に例示するが、アミン成分としてこれらのイソシアネート、酸成分としてこれらの酸無水物や酸塩化物が利用できる。

【0016】酸成分としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、テトラデカン、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-2, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-3, 4'-ジカルボン酸1, 2-ジフェニルエタン-4, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ジフェニルエタン-2, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ジフェニルエタン-3, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ジフェニルエタン-3, 3'-ジカルボン酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2-(2-カルボキシフェニル)2-(4-カルボキシフェニル)プロパン、2-(3-カルボキシフェニル)2-(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルフィド-2, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルフィド-3, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルフィド-3, 3'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェ

ニルスルホン-2, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-3, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-2, 4'-ジカルボン酸、シクロヘキサン-4, 4'-ジカルボン酸、シクロヘキサン-2, 4'-ジカルボン酸、シクロヘキサン-3, 4'-ジカルボン酸、シクロヘキサン-3, 3'-ジカルボン酸、トリメリット酸、ジフェニルエーテル-3, 3', 4'-トリカルボン酸、ジフェニルスルホン-3, 3', 4'-トリカルボン酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4'-トリカルボン酸、ナフタレン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、シクロブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、ビロメリット酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ビフェニル-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸、ナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、ナフタレン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、フェナントレン-1, 3, 9, 10-テトラカルボン酸、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、チオフェン-2, 3, 4, 5-トリカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、ビシクロ-(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2: 3: 5: 6-テトラカルボン酸などのポリカルボン酸、およびこれらの一無水物、二無水物などが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上の混合物として用いられる。

【0017】アミン成分としては、例えば1, 3-ビス(アミノメチル)シクヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクヘキサン、m-フェニレンジアミン、p-

フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノベンズアリド、4, 4'-ジアミノベンズアリド4; 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロイソプロピリデン、 α , α' -ジアミノ-p-キシレン、 α , α' -ジアミノ-m-キシレン、1, 4-ナフタレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、2, 7-ナフタレンジアミン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - [1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4' - [1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、3, 3' - [1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン、5-ニトロ-メタフェニレンジアミン、5-クロロ-メタフェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジアミノシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノシクロヘキシルメタン、あるいはこれらに対応ジイソシアネット等を単独あるいは2種以上の混合物として、耐耗耗性、耐熱性を損なわない範囲で共重合してもよい。

【0018】本発明で用いるエポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、O-クレンールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、あるいはN, N, N', N'-テトラグリジルメタキシリジアミンなどのアミン変性型エポキシ樹脂、ポリエーテル型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートなどのイソシアヌレート型エポキシ樹脂、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルなどの反応性希釈剤、またはこれらの水素化やハロゲン化物などを用いることができる。

【0019】混合あるいは変性するエポキシ樹脂の量はポリアミドイミド樹脂に対して0.1～40重量%、好ましくは1～10重量%である。エポキシ樹脂が0.1重量%未満では、ポリアミドイミドの分子量によっては耐摩耗性や耐熱性が不十分であり、また40重量%以上では皮膜の可撓性が劣ってくる。またエポキシ当量は特に限定はないが、皮膜の特性と電線への加工性とのバランスを考慮すると50～300程度が好ましい。

【0020】ポリアミドイミド樹脂へのエポキシ樹脂の混合は重合終了後、エポキシ樹脂を直接あるいは重合溶媒と同じ溶剤に溶解した溶液を添加し攪拌する。また反応させる場合は重合終了後、重合溶媒と同じ溶媒で10～30重量%程度に希釈した後、50～180℃の温度で1～6時間程度攪拌する。この時イミダゾール化合物や第3級アミン類、あるいはアルカリ金属、アルカリ土類金属の塩やアルコラートを触媒として用いると効率的である。

【0021】このようにして得られたポリアミドイミド樹脂溶液はそのままロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ブレードコート、ディップ、スクリーン印刷、スプレー塗装など従来公知の方法で金属に塗布、乾燥して積層体とすることができます。また塗工性や乾燥性を考慮して、同じ溶媒あるいは他の溶媒を用いて希釈し、塗工液を調整することもできる。

【0022】また本発明においては、塗膜の諸特性、例えば耐熱性、機械特性、電気特性、接着性、滑り性、加工性などを改良する目的で、ポリアミドイミド樹脂に他の樹脂や有機化合物、および無機化合物を混合させたり、あるいは反応させて併用しても良い。たとえば、シリコーン化合物、フッ素化合物、ポリイソシアネート化合物、イソシアヌレート化合物、ポリオレフィン、二硫化モリブデンなどの樹脂や有機化合物、酸化珪素、酸化チタン、炭酸カルシウムなどの無機化合物をこの発明の目的を阻害しない範囲で併用することができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明する。なお、本発明がこれら実施例により限定されるものではない。

【0024】(実施例1) 無水トリメリット酸1モル

(192g)、2, 4-トリレンジイソシアネート0.2モル(35g)、およびトリジンジイソシアネート0.8モル(211g)をN-メチル-2-ピロリドン1050g中に加え攪拌しながら、150℃まで1時間で昇温し、さらに150℃で5時間反応させた。次いで、室温まで冷却し、エピコート152(油化シェル(株)製エポキシ樹脂)20gをNMP1000gに溶解した溶液を添加し、100℃で約2hr攪拌し、キシレン800gを加えた。このようにして得られた樹脂溶液を、厚さ1mmの鉄板に乾燥後の皮膜の厚さが20μmとなるようにロールコートし、100℃で1時間、250℃で時間乾燥した次いで表1に示すような評価を行った。

【0025】(実施例2) 無水トリメリット酸1モル(192g)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート0.5モル(125g)、およびトリジンジイソシアネート0.5モル(132g)をN-メチル-2-ピロリドン1080g中に加え攪拌しながら、150℃まで1時間で昇温し、さらに150℃で3時間反応させた。次いで室温まで冷却し、エピコート152(油化シェル(株)製エポキシ樹脂)20gをNMP1000gに溶解した溶液を添加し、100℃で約2hr攪拌し、キシレン400gを加えた。このようにして得られた樹脂溶液を、厚さ1mmの鉄板に乾燥後の皮膜の厚さが20μmとなるようにロールコートし、100℃で1時間、250℃で時間乾燥した次いで表1に示すような評価を行った。

【0026】(実施例3) 無水トリメリット酸0.8モル(153g)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物0.2モル(64g)、およびトリジンジイソシアネート1モル(264g)をN-メチル-2-ピロリドン1600g中に加え攪拌しながら、150℃まで1時間で昇温し、さらに150℃で3時間反応させた。次いで室温まで冷却し、エピコート154(油化シェル(株)製エポキシ樹脂)13gをNMP800gに溶解した溶液を添加して、100℃で約2hr攪拌し、キシレン800gを加えた。このようにして得られた樹脂溶液を、厚さ1mmの鉄板に乾燥後の皮膜の厚さが20μmとなるようにロールコートし、100℃で1時間、250℃で時間乾燥した。次いで表1に示すような評価を行った。

【0027】(実施例4) 無水トリメリット酸1モル(192g)、2, 4-トリレンジイソシアネート0.2モル(35g)およびトリジンジイソシアネート0.8モル(211g)をN-メチル-2-ピロリドン1050g中に加え攪拌しながら、150℃まで1時間で昇温し、さらに150℃で5時間反応させた。次いで室温まで冷却し、エピコート154(油化シェル(株)製エポキシ樹脂)20gをNMP1000gに溶解した溶液を添加し、室温で約2hr攪拌し、キシレン800gを加

えた。このようにして得られた樹脂溶液を、厚さ1mmの鉄板に乾燥後の皮膜の厚さが20μmとなるようにロールコートし、100℃で1hr、250℃で1hr乾燥した。次いで表1に示すような評価を行った。

【0028】(比較例1) 無水トリメリット酸1モル(192g)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート1モル(250g)をN-メチル-2-ピロリドン1400g中に加え攪拌しながら、150℃まで1時間で昇温し、さらに150℃で3時間反応させ、キシレン700gを加えた。このようにして得られた樹脂溶液を、厚さ1mmの鉄板に乾燥後の皮膜の厚さが20μmとなるようにロールコートし、100℃で1時間、250℃で時間乾燥した。次いで表1に示すような評価を行った。

【0029】(比較例2) 無水トリメリット酸1モル(192g)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート1モル(250g)をN-メチル-2-ピロリドン1400g中に加え攪拌しながら、150℃まで1時間で昇温し、さらに150℃で3時間反応させた。次いで室温まで冷却し、エピコート152(油化シェル(株)製エポキシ樹脂)20gをNMP1000gに溶解した溶液を添加し、100℃で約2hr攪拌し、キシレン700gを加えた。このようにして得られた樹脂溶液を、厚さ1mmの鉄板に乾燥後の皮膜の厚さが20μmとなるようにロールコートし、100℃で1時間、250

℃で時間乾燥した。次いで表1に示すような評価を行った。

【0030】

【表1】

| | 刹マ-対数粘度 (dl/g) | 耐磨耗性 (最大/最小; 回数) | 可撓性 (カラム) |
|------|-------------------|---------------------|--------------|
| 実施例1 | 1.06 | 880/600 | なし |
| 実施例2 | 1.21 | 910/420 | なし |
| 実施例3 | 1.50 | 1200/800 | なし |
| 実施例4 | 0.97 | 772/567 | なし |
| 比較例1 | 1.03 | 521/189 | なし |
| 比較例2 | 1.03 | 711/263 | なし |

測定条件

対数粘度：濃度0.5g/dl、温度30℃
耐磨耗性：加重260gで磨耗磨耗時の塗膜が摩減する回数
可撓性：180°折曲げ時のクラックの有無

【0031】

【発明の効果】 本発明の積層体は、式(I)に示すような構造のポリアミドイミド樹脂およびエポキシ樹脂を主成分とする樹脂層を有するため、耐熱性、特に耐摩耗性を著しく向上できるものである。このため、エンジン、コンプレッサー、モーターなど過酷な条件下で使用される部品として好適である。

フロントページの続き

(72) 発明者 宇野 敬一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内